

PRODUCTION OF ESTER FOR PRODUCING CEMENT ADMIXTURE

Patent Number: JP11071151
Publication date: 1999-03-16
Inventor(s): HIRATA TAKESHI; YUASA TSUTOMU; NAGARE KOICHIRO
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11071151
Application Number: JP19980155070 19980603
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B24/26
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the productivity of a polyalkylene glycol (meth)acrylate without causing a get, by using a polyalkylene glycol having a peroxide value equal to or smaller than a specific value and a (meth)acrylic acid-based monomer as raw materials and carrying out esterification.
SOLUTION: A polyalkylene glycol having ≤ 0.7 meq/kg peroxide value is used. The polyalkylene is shown by the formula $\text{HO}(\text{R}_{<1>} \text{O})_n \text{R}_{<2>}$ ($\text{R}_{<1>} \text{O}$ is one or a mixture of oxyalkylene groups and in the case of two or more, $\text{R}_{<1>} \text{O}$ may be added in a block or random state; $\text{R}_{<2>}$ is a 1-22C alkyl, phenyl or an alkylphenyl; (n) is 1-300). Preferably there is a relation of the equation $(a/n^{1/2})/b \times 100 \leq 200$ among the pts.wt. (a) of the polyalkylene glycol to be added to a reactor, the pts.wt. (b) of the (meth) acrylic acid-based monomer and the average number (n) of addition mols of the oxyalkylene group contained in the polyalkylene glycol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-71151

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|------|--------|------------|--------|
| C04B 24/26 // C04B103:32 | | | C04B 24/26 | F |

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全12頁)

| | | | |
|-------------|------------------|---------|---------------------|
| (21)出願番号 | 特願平10-155070 | (71)出願人 | 000004628 |
| (62)分割の表示 | 特願平10-119690の分割 | | 株式会社日本触媒 |
| (22)出願日 | 平成10年(1998)4月28日 | | 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平9-151945 | (72)発明者 | 枚田 健 |
| (32)優先日 | 平9(1997)6月10日 | | 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | 日本触媒内 |
| | | (72)発明者 | 湯浅 務 |
| | | | 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 |
| | | | 日本触媒内 |
| | | (72)発明者 | 流 浩一郎 |
| | | | 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 |
| | | | 日本触媒内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 松本 武彦 |

(54)【発明の名称】セメント混和剤製造用エステル製造方法

(57)【要約】

【課題】 ゲルが発生することなく、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを生産性高く得させる、セメント混和剤製造用エステル製造方法を提供することにある。

【解決手段】 セメント混和剤製造用エステル製造方法は、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸系単量体を原料としてエステル化を行うことによりポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを得る方法において、前記ポリアルキレングリコールとして、過酸化価が0.7 meq/kg以下であるポリアルキレングリコールを用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸系単量体を原料としてエステル化を行うことによりポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを得る方法において、前記ポリアルキレングリコールとして、過酸化物価が 0.7 meq/kg 以下であるポリアルキレングリコールを用いることを特徴とする、セメント混和剤製造用エステル製造方法。

【請求項2】 前記ポリアルキレングリコールが下記一般式（1）

【化1】



（但し、式中 R^1O はオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^1 は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アルキ

$$\{(a/n^{1/4})/b\} \times 100 \leq 200$$

の範囲内で反応器に仕込んでエステル化反応を行なう、請求項1または2に記載のセメント混和剤製造用エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント混和剤を製造する際に中間体として用いられるエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、コンクリート建造物の製造に用いられるセメント組成物中のセメントの分散性を高めることによって改善されることが知られている。コンクリート業界では、セメント組成物を調製してから使用するまでに時間がかかる。このため、セメント組成物については高いスランプ保持性も求められている。

【0003】 上記セメント分散性やスランプ保持性を改善するセメント混和剤として、ポリカルボン酸を含む混和剤がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者の検討によると、このポリカルボン酸は、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸系単量体とを反応させて、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを得るエステル化工程と、得られたポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸系単量体とを反応させて、ポリカルボン酸を得る重合工程とを経て製造することができるが、エステル化工程において、ゲルが発生し、このゲルを除去するためにろ過等を行う必要があった。

【0005】 そこで本発明の目的は、ゲルが発生することなく、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレー

ルフェニル基を表わし、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表わす。）で示されるポリアルキレングリコール（A）であり、前記（メタ）アクリル酸系単量体が下記一般式（2）

【化2】



（但し、式中 R^1 は水素又はメチル基を表わす。）で示される（メタ）アクリル酸系単量体（B）である、請求項1に記載のセメント混和剤製造用エステルの製造方法。

【請求項3】 前記ポリアルキレングリコール（A）の a 重量部と、前記（メタ）アクリル酸系単量体（B）の b 重量部をそれぞれ、下記数式（1）

$$(1)$$

トを生産性高く得させる、セメント混和剤製造用エステルの製造方法を提供することにある。

20 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、エステル化の原料に用いるポリアルキレングリコールの過酸化物価が一定値以下であると、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明にかかるセメント混和剤製造用エステルの製造方法は、ポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸系単量体を原料としてエステル化を行うことによりポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを得る方法において、前記

30 ポリアルキレングリコールとして、過酸化物価が 0.7 meq/kg 以下であるポリアルキレングリコールを用いることを特徴とする。

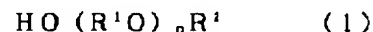
【0007】

【発明の実施の形態】 本発明にかかるエステルの製造方法は、ポリアルキレングリコール（A）と（メタ）アクリル酸系単量体（B）を原料としてエステル化する方法であり、エステル化の生成物としてポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（C）が得られる。

40 【0008】 ポリアルキレングリコール（A）は以下の一般式（1）で示されるものである。

【0009】

【化3】



【0010】 （但し、式中 R^1O はオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^1 は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基を表わし、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表わす。）

ポリアルキレングリコール (A) としては、例えばメトキシ (ポリ) エチレングリコール、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール、メトキシ (ポリ) プロピレングリコール、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール、メトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール、エトキシ (ポリ) エチレングリコール、エトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール、エトキシ (ポリ) プロピレングリコール、エトキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール、エトキシ (ポリ) ブチレングリコール、フェノキシ (ポリ) エチレングリコール、フェノキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール、フェノキシ (ポリ) プロピレングリコール、フェノキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール、フェノキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール、アルキルフェノキシ (ポリ) エチレングリコール、アルキルフェノキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール、アルキルフェノキシ (ポリ) エチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール、アルキルフェノキシ (ポリ) ブチレングリコール、などを挙げることができる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらのうちでも、特にメトキシ (ポリ) エチレングリコールのようにエチレングリコール鎖を多く含むものが好ましい。

【0011】オキシアルキレン基の平均付加モル数は、1~300であり、好ましくは10~250、さらに好ましくは20~200である。R¹ がアルキル基の場合、その炭素数は、1~22であり、好ましくは1~10、さらに好ましくは1~5である。本発明の製造方法で用いられるポリアルキレングリコール (A) の過酸化物価は、0.7 meq/kg以下であり、好ましくは0.5 meq/kg以下、さらに好ましくは0.3 meq/kg以下である。過酸化物価が0.7 meq/kgを越える場合は、ゲルが発生し濾過による除去工程が必要になる。また、得られたポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート (C) と後述の (メタ) アクリル酸系単量体 (B) とを共重合させる場合、異常な分子量分布、ゲルの発生、もしくはゲル化が見られるようになる。それらの結果、共重合によって得られるポリカルボン酸のセメント分散性能或いはスランプ保持性能は大きく低下する。

【0012】 (メタ) アクリル酸系単量体 (B) は以下の一般式 (2) で示されるものである。

【0013】

【化4】



【0014】 (但し、式中R¹ は水素又はメチル基を表わす。)

10 (メタ) アクリル酸系単量体 (B) としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸およびこれらの1価金属塩、2価金属塩、有機アミン塩、アンモニウム塩を挙げることができ、これらの1種又は2種を用いることができる。本発明の製造方法では、反応器に仕込むポリアルキレングリコール (A) a重量部、(メタ) アクリル酸系単量体 (B) b重量部、及びポリアルキレングリコール (A) に含まれるオキシアルキレン基の平均付加モル数

nの間に、

20 { (a/n^{1/2}) / b } × 100 ≤ 200 の関係が成り立つと好ましい。

【0015】ここで、{ (a/n^{1/2}) / b } × 100

(以下、「K値」ということがある。) は、カルボン酸の重量当たりのポリアルキレングリコール (A) の本数を表わす尺度であり、さらに好ましくは40 ≤ K値 ≤ 200、より好ましくは42 ≤ K値 ≤ 190、最も好ましくは45 ≤ K値 ≤ 160である。また、エステル化の反応時間の短縮という面からも上記のK値の範囲でポリアルキレングリコール (A) と (メタ) アクリル酸系単量体 (B) を仕込むのが好ましく、生産性も大幅に改善される。K値が200を越えるとエステル化の反応時間が著しく増大し、生産性が大幅に低下し好ましくない。

30 【0016】また、上記エステル化に際して、ポリアルキレングリコール (A) の転化率は、性能面からは必ずしも100%である必要はなく、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。エステル化反応は特に限定されず、公知の触媒、重合禁止剤、及び必要に応じて公知の溶剤を用いて公知の方法で行なうことができる。

40 【0017】エステル化反応に用いる触媒としては公知のものを広く用いることができる。このような触媒としては、例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。エステル化反応に用いる重合禁止剤としても公知のものを広く用いることができる。このような重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、メトキノンなどのキノン類；クペロン；フェノチアジン；などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

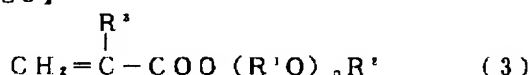
50 【0018】エステル化反応は減圧下、或いは常圧下で行なうことができるし、溶剤存在下或いは無溶媒下でも

行なうことができる。エステル化反応で生成する水を反応器の外に留去させる面からは水と共沸し得る溶剤を用いるのが好ましく、無溶媒下にエステル化反応を行なう場合には窒素、ヘリウムなどの不活性ガスを反応器に通して生成水を追い出すこともできる。このような溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族類；シクロヘキサンなどの脂環式化合物類； n -ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；などを挙げることができる。

【0019】このようにして得られるポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（C）は、以下の一般式（3）で示される構造を有する。

【0020】

【化5】



【0021】（但し、式中 R^1 は水素又はメチル基を表わし、 R^1O はオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 R^1 は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基を表わし、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表わす。）

本発明の製造方法で得られたポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（C）は、（メタ）アクリル酸系単量体（B）と共重合させて、ポリカルボン酸を得ることができる。このポリカルボン酸は、後述するようにセメント混和剤の有効成分として用いられる。

【0022】共重合は、後述の共重合可能な単量体（D）を前記共重合を行う反応系に添加して行ってもよく、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（C）および（メタ）アクリル酸系単量体（B）を必須成分として含み、後述の共重合可能な単量体（D）を含有することがある単量体混合物（I）を、共重合に用いてもよい。

【0023】共重合で得られたポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（C）を含む反応混合物は、（メタ）アクリル酸系単量体（B）も含有しているので、単量体混合物（I）としてそのまま共重合に用いることができ、目的とするポリカルボン酸の生産性が大幅に改善される。また、上記エステル化反応を溶剤存在下で行なった場合には、この溶剤を留去した後、水溶液にした単量体混合物（I）を共重合で用いることもできる。

【0024】単量体混合物（I）として、上記反応混合物に共重合可能な単量体をさらに添加したものを用いてもよい。共重合可能な単量体としては、（メタ）アクリル酸系単量体（B）および／または共重合可能な単量体（D）を挙げることができる。中でも、（メタ）アクリ

ル酸系単量体（B）を添加することが好ましい。共重合可能な単量体（D）としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩などの不飽和ジカルボン酸類、又はそれらの無水物；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22個のアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22のアミンとのハーフアミド、ジアミド；これらのアルコールやアミンに炭素数2～4のオキシアルキレンを1～300モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；マレアミン酸と炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類（以下、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート（E）ということがある。）；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートなどの二官能（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレートなどの（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、クロトン酸メチル、（メタ）アクリル酸グリシジルなどの（メタ）アクリル酸と炭素数1～22

個のアルコールとのエステル；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数 1～2 個のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -メチルスチレンなどのビニル芳香族類；1，4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1，5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレートなどのアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1，3-ブタジエン、2-クロル-1，3-ブタジエンなどのジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、 N -メチロール（メタ）アクリルアミド、 N ， N -ジメチル（メタ）アクリルアミドなどの不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジンなどの不飽和アミン類；ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレートなどのシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテルなどのアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリ



【0026】（但し、式中 R^1 、 R^5 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、 R^5O はオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、2 種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 r はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり 1～300 の数を表わす。）

単量体混合物（I）の重合方法は、特に限定されず、例えば重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合などの公知の重合方法を採用できる。

【0027】重合方法は、回分式でも連続式でも行なうことができ、その際必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されない。そのような溶剤としては、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘプタンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；などが挙げられるが、単量体混合物及び得られるポリカルボン酸の溶解性からは、水お

エチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、などのビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-ビス（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス（1-プロピル-3-メタクリレート）などのシロキサン誘導体；などを挙げることができ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。また、単量体混合物（I）には、前記共重合を行う反応系に含まれる不純物としての、以下の一般式（4）で示されるポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート（E）が含まれていても良いが、その含有量はポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（C）に対して、好ましくは 0～5 重量%、より好ましくは 1 重量%未満、さらに好ましくは 0.1 重量%未満、最も好ましくは 0 重量%である。ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートが 5 重量%を越えると重合時に異常な分子量分布、異常な高分子量化が起こる。その結果、得られるポリカルボン酸のセメント分散性能或いはスランブ保持性能は大きく低下する。

【0025】

【化 6】



よび炭素数 1～4 の低級アルコールよりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を用いることが好ましい。

【0028】重合開始剤としては、公知のものを使用でき特に限定されない。このような重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのパーオキシド；などを挙げることができ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。この際、促進剤として亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸などの還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシンなどのアミン化合物；などの 1 種又は 2 種以上を併用することもできる。

【0029】連鎖移動剤も必要に応じて使用できる。連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定され

ないが、例えばメルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸 2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸 2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オールなどを挙げることができ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0030】重合温度は、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、通常 0~150℃の範囲内で行なわれる。このようにして得られたポリカルボン酸は、セメント分散性能に優れ、高いスランプ保持性能を有しており、そのままでも、セメント混和剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミンなどが好ましいものとして挙げられる。

【0031】ポリカルボン酸は、主鎖と側鎖とからなるポリマーであり、その主鎖が前記(メタ)アクリル酸系単量体(B)及び／又はその塩に由来する構造部分であり、その側鎖が前記ポリアルキレングリコール(A)に由来する構造部分である。そして、前記主鎖と側鎖とは、エステル結合及び／又はエーテル結合を介して結合している。

【0032】ポリカルボン酸の分子量は広い範囲のものでもよいが、例えば500~1,000,000、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは10,000~100,000、より好ましくは15,000~50,000である。セメント混和剤は、上記で得られたポリカルボン酸を有効成分とする。

【0033】このセメント混和剤は、上記ポリカルボン酸以外に、公知のセメント混和剤成分を含むものでもよい。このような公知のセメント混和剤成分としては、例えば、セメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張材、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤、などを挙げることができる。

【0034】上記セメント分散剤としては、例えばリグニンスルホン酸塩；オキシカルボン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；特開平1-113419の如くアミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、などのアミノスルホン酸系；特開平7-267705の如く(a)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系化合物と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩、(b)成分としてポリアルキレングリコール

モノ(メタ)アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／又はその加水分解物及び／又はその塩、(c)成分としてポリアルキレングリコールモノ

(メタ)アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩からなるセメント用分散剤、特許公報第2508113号の如くA成分として(メタ)アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと(メタ)アクリル酸(塩)との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤、特開昭62-216950の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル或いはポリエチレン(プロピレン)グリコールモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリルスルホン酸

(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平1-226757の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸

(塩)からなる共重合体、特公平5-36377の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸

(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平4-149056の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルとマレイン酸(塩)との共重合体、特開平5-170501の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)、アル

カンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、分子中にアミド基を有する α , β -不飽和単量体からなる共重合体、特開平6-191918の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキル

エステル、(メタ)アクリル酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)からなる共重合体、特開平5-43288の如くアルコキシポリアルキレングリコール

モノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、或いはその加水分解物またはその塩、特公昭58-38380の如くポリエチレングリコールモノアリルエー

テル、マレイン酸、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩またはそのエステル、特公昭59-18338の如くポリアルキレングリ

コールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、特開昭62-119147の如くスルホン酸基を有する(メタ)ア

リル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量

体からなる共重合体、或いはその塩、などのポリカルボン酸（塩）；などを挙げることができる。

【0035】セメント混和剤中の上記ポリカルボン酸の割合については、特に限定はないが、好ましくはセメント混和剤全体の10～100重量%、さらに好ましくは50～100重量%、最も好ましくは80～100重量%である。ポリカルボン酸の割合が10重量%未満であると、セメント分散性能およびスランプ保持性能が低下するおそれがある。

【0036】セメント組成物は、セメント、上記セメント混和剤および水を必須成分として含む組成物であり、たとえば、セメントペースト、モルタル、コンクリートとして用いられる。セメントとしては、普通ポルトランドセメントが一般的であるが、その他にも、例えば早強、超早強、中庸熟、白色などのポルトランドセメントや、アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメントなどの混合ポルトランドセメントなども使用できる。

【0037】セメント組成物中のセメント混和剤の割合については、特に限定はないが、セメント重量に対して好ましくは0.01～10重量%（固形分換算）、さらに好ましくは0.05～5重量%である。セメント混和剤の割合が0.01重量%未満では性能的に不十分であり、逆に10重量%を越えると経済性の面から不利となる。

【0038】セメント組成物中のセメントおよび水の相互割合については、特に限定はないが、好ましくは水/セメント（重量比）＝0.1～0.7、さらに好ましくは0.2～0.65である。セメント組成物の単位水量は、特に限定はないが、好ましくは100～185 kg/m³、さらに好ましくは120～175 kg/m³である。

【0039】セメント組成物は、セメント、セメント混和剤および水以外の成分を含むものでもよく、細骨材；粗骨材；フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、石灰石等の微粉体等を含有することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例と比較例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。なお例中、特にことわりのない限り「%」および「部」はそれぞれ「重量%」および「重量部」を表すものとする。以下では、まず、製造例1～5でポリアルキレングリコールを製造した後、エステル化反応を行いポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートに製造した後、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸系単量体とを共重合させてポリカルボン酸を製造した。

【0041】ポリアルキレングリコール〔1〕を製造するための製造例1

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブに、メタノール

32部、水酸化ナトリウム0.23部を仕込み、容器内を十分に窒素置換した後、70℃まで昇温した。エチレンオキシド132部を1時間かけてオートクレーブに導入した後、1時間70℃を保持してエチレンオキシド付加反応を完結させ、メタノール1モルにエチレンオキシド3モルが付加したアルコールを得た。続いて、155℃まで昇温し、エチレンオキシド308部をオートクレーブに導入した後、1時間155℃を保持して付加反応を完結させ、ポリアルキレングリコール〔1〕としてのメトキシポリエチレングリコール（n＝10）を得た。得られたポリアルキレングリコール〔1〕の過酸化物価を下記に示す方法で測定し、0.2 meq/kgであった。

〔過酸化物価の測定方法〕ポリアルキレングリコール〔1〕10g、クロロホルム35mlおよび酢酸35mlをフラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換しながら、飽和ヨウ化カリウム溶液1mlを加えて攪拌した後、20分間放置して、褐色の試験溶液を調製した。この試験溶液を0.01規定のチオ硫酸ナトリウムを用いて溶液の褐色が消えるまで滴定し、下式に従って過酸化物価を算出した。

【0042】

過酸化物価（meq/kg）＝（A－B）×10/S
（但し、A：試料の滴定に要した0.01Nチオ硫酸ナトリウムの滴定量（ml）、B：空試験に要した0.01Nチオ硫酸ナトリウムの滴定量（ml）、S：試料の採取量（g）である。）

ポリアルキレングリコール〔2〕を製造するための製造例2

上記製造例1で得られたポリアルキレングリコール〔1〕を空気雰囲気下で加温溶融させて、ポリアルキレングリコール〔2〕を得た。ポリアルキレングリコール〔2〕の過酸化物価を製造例1と同様の方法で測定し、0.8 meq/kgであった。

【0043】ポリアルキレングリコール〔3〕を製造するための製造例3

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブに、メタノール32部、水酸化ナトリウム0.55部を仕込み、容器内を十分に窒素置換した後、70℃まで昇温した。エチレンオキシド132部を1時間かけてオートクレーブに導入した後、1時間70℃を保持してエチレンオキシド付加反応を完結させ、メタノール1モルにエチレンオキシド3モルが付加したアルコールを得た。続いて、155℃まで昇温し、エチレンオキシド968部をオートクレーブに導入した後、1時間155℃を保持して付加反応を完結させ、ポリアルキレングリコール〔3〕としてのメトキシポリエチレングリコール（n＝25）を得た。得られたポリアルキレングリコール〔3〕の過酸化物価を製造例1と同様の方法で測定し、0.2 meq/kgであった。

【0044】ポリアルキレングリコール〔4〕を製造するための製造例4

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブに、メタノール 32部、水酸化ナトリウム 1.65部を仕込み、容器内を十分に窒素置換した後、70℃まで昇温した。エチレンオキシド 132部を1時間かけてオートクレーブに導入した後、1時間70℃を保持してエチレンオキシド付加反応を完結させ、メタノール 1モルにエチレンオキシド 3モルが付加したアルコールを得た。続いて、155℃まで昇温し、エチレンオキシド 3168部をオートクレーブに導入した後、1時間155℃を保持して付加反応を完結させ、ポリアルキレングリコール〔4〕としてのメトキシポリエチレングリコール (n=75) を得た。得られたポリアルキレングリコール〔4〕の過酸化

【0045】ポリアルキレングリコール〔5〕を製造するための製造例5

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブに、メタノール 32部、水酸化ナトリウム 3.3部を仕込み、容器内を十分に窒素置換した後、70℃まで昇温した。エチレンオキシド 132部を1時間かけてオートクレーブに導入した後、1時間70℃を保持してエチレンオキシド付加反応を完結させ、メタノール 1モルにエチレンオキシド 3モルが付加したアルコールを得た。続いて、155℃まで昇温し、エチレンオキシド 6468部をオートクレーブに導入した後、1時間155℃を保持して付加反応を完結させ、ポリアルキレングリコール〔5〕としてのメトキシポリエチレングリコール (n=150) を得た。得られたポリアルキレングリコール〔5〕の過酸化

【0046】－実施例1－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例1で得た過酸化物価 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=10) エチレングリコール 1346部、メタクリル酸 654部、そしてベンゼン 800部、硫酸 10部、ヒドロキノン 0.5部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物〔1〕の 80%水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99%であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物〔1〕の K値は 65であった。

【0047】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 1900部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで昇温した。上記単量体混合物

〔1〕 1000部に水 1000部を加えた水溶液 200

0部を4時間、並びに過硫酸アンモニウム 10部を水 90部に溶解させた水溶液 100部を5時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に1時間95℃を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、分子量 33000のポリカルボン酸 (1) を得た。

【0048】得られたポリカルボン酸 (1) をそのままセメント混和剤 (1) として用い、以下のコンクリート試験方法にしたがってセメント組成物 (1) を調製し、スランプ値を測定した。その結果を表 1 に示す。

〔コンクリート試験方法〕上記で得られたセメント混和剤 (1)、セメントとしての普通ポルトランドセメント (3銘柄等量混合：比重 3.16)、細骨材としての大井川水系産陸砂と木更津産山砂との混合砂 (比重 2.62、FM 2.71)、粗骨材としての青梅産硬質砂岩碎石 (比重 2.64、MS 20mm) を用いて、混練量 50L でセメント組成物 (1) を調製した。このセメント組成物 (1) に含まれるセメント混和剤 (1) の配合量を表 1 に示した。セメント組成物 (1) を調製する際の配合条件は、単位セメント量 320 kg/m³、単位水量 166 kg/m³ (水/セメント比 51.9%) 及び細骨材率 47%であった。セメント組成物 (1) について、調製直後、30分後および60分後のスランプ (cm) を、日本工業規格 (JIS A 1101、1128) に準拠する方法で測定した。

【0049】－実施例2－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例1で得た過酸化物価 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=10) エチレングリコール 1346部、メタクリル酸 654部、そしてベンゼン 800部、メタンスルホン酸 20部、ヒドロキノン 0.5部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物〔2〕の 80%水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99%であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物〔2〕の K値は 65であった。

【0050】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 1900部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで昇温した。上記単量体混合物〔2〕 1000部に、30%水酸化ナトリウム水溶液 13部および水 1000部を加えた水溶液を4時間、並びに過硫酸アンモニウム 10部を水 90部に溶解させた水溶液を5時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に1時間95℃を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0まで中和し、分子量 39700のポリカルボン酸 (2) を得た。

【0051】得られたポリカルボン酸 (2) をそのままセメント混和剤 (2) として用いて、実施例1と同様に

してセメント組成物 (2) を調製し、スランプ値を測定した。その結果を表 1 に示す。

－実施例 3－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 3 で得た過酸化物価 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=25) エチレングリコール 1654 部、メタクリル酸 372 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [3] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [3] の K 値は 89 であった。

【0052】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 669 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[3] 1125 部に 3-メルカプトプロピオン酸 6.2 部を溶解させた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 10 部を水 190 部に溶解させた水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 80℃ を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和し、分子量 23000 のポリカルボン酸 (3) を得た。

【0053】得られたポリカルボン酸 (3) をそのままセメント混和剤 (3) として用いて、実施例 1 と同様にしてセメント組成物 (3) を調製し、スランプ値を測定した。その結果を表 1 に示す。

－実施例 4－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 4 で得た過酸化物価 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=75) エチレングリコール 1635 部、メタクリル酸 374 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [4] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [4] の K 値は 50 であった。

【0054】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 1130 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[4] 500 部に水 167 部および 3-メルカプトプロピオン酸 3.7 部を溶解させた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 4.6 部を水 190 部に溶解させた水

溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 80℃ を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和し、分子量 35000 のポリカルボン酸 (4) を得た。得られたポリカルボン酸 (4) はそのままセメント混和剤 (4) として用いることができた。

【0055】－実施例 5－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 3 で得た過酸化物価 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=25) エチレングリコール 1491 部、メタクリル酸 533 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [5] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [5] の K 値は 56 であった。

【0056】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 800 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[5] 800 部に水 167 部を加えた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 6.2 部を水 190 部に溶解させた水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 95℃ を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和し、分子量 22000 のポリカルボン酸 (5) を得た。

【0057】得られたポリカルボン酸 (5) をそのままセメント混和剤 (5) として用い、以下のモルタル試験方法にしたがってセメント組成物 (5) を調製し、フロー値を測定した。その結果を表 2 に示す。

【モルタル試験方法】上記で得られたセメント混和剤 (5) を含む水 240 部、セメントとしての普通ポルトランドセメント (秩父小野田社製) 400 部および豊浦標準砂 800 部を、モルタルミキサーを用いて混合し、セメント組成物 (5) を調製した。なお、このセメント組成物 (5) に含まれるセメント混和剤 (5) の配合量を表 2 に示した。

【0058】セメント組成物 (5) を直径 55 mm、高さ 50 mm の中空円筒につめた後、円筒を垂直方向に持ち上げ、広がったセメント組成物 (5) の直径 (2 方向) を測定し、それらの平均値をフロー値 (mm) とした。フロー値は、調製直後、30 分後および 60 分後に測定した。

－実施例 6－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 3 で得た過酸化物価 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=25) エチレングリコー

ル 1573 部、メタクリル酸 452 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [6] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [6] の K 値は 69.7 であった。

【0059】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 667 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[6] 1125 部に 3-メルカプトプロピオン酸 7.51 部を溶解させた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 10 部を水 190 部に溶解させた水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 80℃ を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和し、分子量 23000 のポリカルボン酸 (6) を得た。

【0060】得られたポリカルボン酸 (6) をそのままセメント混和剤 (6) として用いて、実施例 5 と同様にしてセメント組成物 (6) を調製し、フロー値を測定した。その結果を表 2 に示す。

－実施例 7－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 3 で得た過酸化水素 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=25) エチレングリコール 1694 部、メタクリル酸 333 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [7] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [7] の K 値は 101.7 であった。

【0061】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 670 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[7] 1125 部に 3-メルカプトプロピオン酸 5.54 部を溶解させた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 10 部を水 190 部に溶解させた水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 80℃ を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和し、分子量 25000 のポリカルボン酸 (7) を得た。

【0062】得られたポリカルボン酸 (7) をそのままセメント混和剤 (7) として用いて、実施例 5 と同様

してセメント組成物 (7) を調製し、フロー値を測定した。その結果を表 2 に示す。

－実施例 8－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 3 で得た過酸化水素 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=25) エチレングリコール 1741 部、メタクリル酸 287 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [8] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [8] の K 値は 121.5 であった。

【0063】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 669 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[8] 1125 部に 3-メルカプトプロピオン酸 6.63 部を溶解させた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 10 部を水 190 部に溶解させた水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 80℃ を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和し、分子量 35000 のポリカルボン酸 (8) を得た。

【0064】得られたポリカルボン酸 (8) をそのままセメント混和剤 (8) として用いて、実施例 5 と同様にしてセメント組成物 (8) を調製し、フロー値を測定した。その結果を表 2 に示す。

－実施例 9－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 5 で得た過酸化水素 0.2 meq/kg のメトキシポリ (n=150) エチレングリコール 1819 部、メタクリル酸 186 部、そしてベンゼン 800 部、硫酸 10 部、ヒドロキノン 0.5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [9] の 80% 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 99% であり、ポリエチレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。単量体混合物 [9] の K 値は 79.8 であった。

【0065】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 669 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ まで昇温した。上記単量体混合物

[9] 500 部に水 300 部および 3-メルカプトプロピオン酸 4.59 部を溶解させた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 4.6 部を水 190 部に溶解させた

10

20

30

40

50

水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 8 0 °C を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7. 0 まで中和し、分子量 4 5 0 0 のポリカルボン酸 (9) を得た。

【 0 0 6 6 】得られたポリカルボン酸 (9) をそのままセメント混和剤 (9) として用いて、実施例 5 と同様にしてセメント組成物 (9) を調製し、フロー値を測定した。その結果を表 2 に示す。

－実施例 1 0－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガラス製反応器に、製造例 1 で得た過酸化合物 0. 2 me q / k g のメトキシポリエチレングリコール 1 3 4 6 部、メタクリル酸 6 5 4 部、そしてベンゼン 6 6 0 部、硫酸 8 0 部、ヒドロキノ 0. 5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。所定量の生成水が留去されたのを確認後、ベンゼンを追い出し所定量の水を加えて単量体混合物 [1 0] の 8 0 % 水溶液を得た。エステル化率を液体クロマトグラムで確認したところ 9 9 % であり、ポリエチレングリコールジメタクリレート を 1 2 % 含有していた。単量体混合物 [1 0] の K 値は 6 5 であった。

【 0 0 6 7 】次に、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却管を備えたガラス製反応器に水 1 9 0 0 部を仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 9 5 °C まで昇温した。単量体混合物 [1 0] 1 0 0 0 部に水 1 0 0 0 部を加えた溶液を 4 時間、並びに過硫酸アンモニウム 1 3. 5 部を水 8 6. 5 部に溶解させた水溶液を 5 時間で反応器内に滴下した。そして滴下終了後、更に 1 時間 9 5 °C を維持した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 7. 0 まで中和し、分子量 3 5 7 0 0 のポリカルボン酸 (1 0) を得た。

【 0 0 6 8 】得られたポリカルボン酸 (1 0) をそのままセメント混和剤 (1 0) として用いて、実施例 1 と同様にしてセメント組成物 (1 0 a) を調製し、スランプ値を測定した。その結果を表 1 に示す。セメント混和剤 (1 0) を用いて、実施例 5 と同様にしてセメント組成物 (1 0 b) を調製し、フロー値を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】－比較例 1－

温度計、攪拌機、生成水分離器、還流冷却管を備えたガ

ラス製反応器に、製造例 2 で得た過酸化合物 0. 8 me q / k g のメトキシポリエチレングリコール (n = 1 0) 1 3 4 6 部、メタクリル酸 6 5 4 部、そしてベンゼン 6 6 0 部、硫酸 2 0 部、ヒドロキノ 0. 5 部を仕込み、攪拌下に昇温してエステル化反応を開始する。しばらくして攪拌翼や攪拌棒、及び温度計に多量のゲルが付着したのでエステル化反応を中断したが、反応混合物からポリアルキレングリコールメタクリレート を単離することができた。ポリアルキレングリコールジメタクリレートは検出されなかった。エステル化反応時の反応混合物を単量体混合物として用いたとした場合、その K 値は 6 5 であった。

【 0 0 7 0 】得られたポリアルキレングリコールメタクリレートにメタクリル酸を加え、実施例 1 と同様に共重合して、分子量 3 3 0 0 0 の比較ポリカルボン酸 (1) を得た。比較ポリカルボン酸 (1) は、同じ分子量のポリカルボン酸 (1) と同等の物性を有していた。

－参考例 1－

ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩 (NSF) を参考セメント混和剤 (1) として用いて、実施例 1 と同様にして参考セメント組成物 (1) を調製し、スランプ値を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

| | セメント混和剤 | 配合量 (w%) | スランプ値 (cm) | | |
|--------|----------|-------------|------------|------|------|
| | | | 調製直後 | 30分後 | 60分後 |
| 実施例 1 | 比較酸 (1) | 0.14 | 18 | 13.5 | 9 |
| 実施例 2 | 比較酸 (2) | 0.15 | 18.5 | 14.5 | 10 |
| 実施例 3 | 比較酸 (3) | 0.12 | 19 | 15.5 | 13.5 |
| 実施例 10 | 比較酸 (10) | 0.32 | 17.5 | 13.5 | 9 |
| 参考例 1 | NSF | 0.5 | 18 | 10.5 | 6.5 |

【 0 0 7 2 】

【表 2】

| | セメント混和剤 | 配合量 (wt%) | フロー値 (mm) | | |
|-------|---------|--------------|-----------|------|------|
| | | | 調製直後 | 30分後 | 60分後 |
| 実施例5 | 剤(5) | 0.18 | 104 | 90 | 80 |
| 実施例6 | 剤(6) | 0.15 | 106 | 95 | 89 |
| 実施例7 | 剤(7) | 0.25 | 95 | 90 | 85 |
| 実施例8 | 剤(8) | 0.3 | 96 | 95 | 94 |
| 実施例9 | 剤(9) | 0.15 | 107 | 85 | 70 |
| 実施例10 | 剤(10) | 0.35 | 98 | 92 | 87 |

【0073】表1から、本発明のセメント混和剤であるセメント混和剤(1)～(3)および(10)では、参考セメント混和剤(1)よりも少量を用いて、スランブ(調製直後)18cmを達成することができ、分散性能が高く、しかも、スランブ値の経時変化が少ないことがわかる。セメント混和剤(10)はセメント混和剤(1)～(3)よりも性能がやや低い、配合量を増やすことによって同等の性能が得られる。

【0074】表2から、セメント混和剤(5)～(10)では、分散性能が高く、しかも、フロー値の経時変化が少なく、スランブ保持性能が高いことがわかる。

【0075】

【発明の効果】本発明にかかるセメント混和剤製造用エステル製造方法は、ゲルが発生することなく、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを生産性高く得させることができる。